



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND  
MARKENAMT

# (12) Offenlegungsschrift

## (10) DE 197 21 437 A 1

(51) Int. Cl. 6:

H 01 M 4/92

H 01 M 8/22

PR

(71) Anmelder:

Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

(21) Aktenzeichen: 197 21 437.1

(22) Anmeldetag: 21. 5. 97

(43) Offenlegungstag: 26. 11. 98

(72) Erfinder:

Auer, Emmanuel, Dr., 60528 Frankfurt, DE; Freund, Andreas, Dr., 63801 Kleinostheim, DE; Lehmann, Thomas, Dr., 63505 Langenselbold, DE; Starz, Karl-Anton, Dr., 63517 Rodenbach, DE; Schwarz, Robert, Dr., 63517 Rodenbach, DE; Stenke, Udo, Dr., 63814 Mainaschaff, DE

### Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) CO-toleranter Anodenkatalysator für PEM-Brennstoffzellen und Verfahren zu seiner Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft einen Platin-Trägerkatalysator für die Anode einer PEM-Brennstoffzelle mit guter Resistenz gegen Vergiftung durch Kohlenmonoxid. Der Katalysator enthält die Edelmetalle Platin und Ruthenium auf einem feinteiligen, leitfähigen Trägermaterial. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Edelmetalle nicht miteinander legiert sind und in hochdisperser Form auf dem Trägermaterial vorliegen, wobei die Kristallgröße des Platins kleiner 2 nm und die des Rutheniums kleiner 1 nm ist.

DE 197 21 437 A 1

DE 197 21 437 A 1

## Beschreibung

Brennstoffzellen sind im Prinzip gasbetriebene Batterien, bei denen die aus der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff gewonnene Energie direkt in elektrische Energie umgesetzt wird. Die vorliegende Erfindung beschreibt die Herstellung von Katalysatoren für Brennstoffzellen, insbesondere die Herstellung von Trägerkatalysatoren auf der Basis von Platin- und Platinlegierungen für PEM-Brennstoffzellen (PEM=Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen). Dieser Brennstoffzellentyp gewinnt wegen seiner hohen Energiedichte und Robustheit zunehmende Bedeutung für die Verwendung im mobilen Bereich, d. h. für den Einsatz in Kraftfahrzeugen zur Elektrotraktion. Die Vorteile eines mit Brennstoffzellen betriebenen Autos liegen bei den sehr niedrigen Emissionen sowie dem hohen Wirkungsgrad im Vergleich zu konventionellen Verbrennungsmaschinen. Wird als Brenngas Wasserstoff verwendet, entsteht als einzige Emission Wasser auf der Kathodenseite der Zelle. Es handelt sich dann um ein sogenanntes ZEV (Zero Emission Vehicle). Wasserstoff ist jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch zu teuer und bereitet Probleme bei der Speicherung und bei der Betankung von Fahrzeugen. Aus diesem Grunde gewinnt die Alternative den Wasserstoff direkt an Bord des Fahrzeugs durch einen Reformierungsschritt aus Methanol zu erzeugen, zunehmend an Bedeutung. Das im Fahrzeugtank gespeicherte Methanol wird in einem Dampfreformingsprozeß bei 200–300°C in ein wasserstoffreiches Brenngas mit Kohlendioxid und Kohlenmonoxid als Nebenbestandteile umgewandelt. Nach einer Abreinigung des Kohlenmonoxides durch Shift-Reaktion, Preferential Oxidation (PROX) oder andere Reinigungsverfahren wird dieses Brenngas direkt der Anodenseite der PEM-Brennstoffzelle zugeleitet. Die theoretische Zusammensetzung des Reformatgases ist 75 Vol.-% Wasserstoff und 25 Mol-% Kohlendioxid, in der Praxis enthält dieses Gas jedoch noch Stickstoff/Sauerstoff und, je nach Reinigungsgrad, wechselnde Mengen an Kohlenmonoxid (bis zu 1 Vol.-%).

Als Katalysatoren auf der Anoden- und Kathodenseite der PEM-Brennstoffzelle werden Trägerkatalysatoren auf der Basis von Platin- und Platinlegierungen verwendet. Diese bestehen aus feinen Edelmetallpartikeln, die auf einem leitfähigen Trägermaterial (meist Ruß oder Graphit) abgeschieden sind. Der Gehalt an Edelmetall liegt zwischen 10–40 Gew.-%, der Anteil des leitfähigen Trägermaterials entsprechend zwischen 60–90 Gew.-%. Die Kristallitgröße der Partikel, gemessen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), beträgt ca. 2–10 nm.

Herkömmliche Platinkatalysatoren sind gegen eine Vergiftung durch Kohlenmonoxid sehr empfindlich, daher muß der CO-Gehalt des Brenngases auf < 10 ppm abgesenkt werden, um Leistungseinbußen der Brennstoffzellen durch eine Vergiftung des Anodenkatalysators zu verhindern. Dies gilt insbesondere für die PEM-Brennstoffzelle, die mit ihren niedrigen Arbeitstemperaturen von 70–100°C besonders empfindlich gegen CO-Vergiftung ist.

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit der Herstellung von Trägerkatalysatoren auf der Basis von Platin und Ruthenium, die eine hohe Resistenz gegen eine Vergiftung durch Kohlenmonoxid aufweisen. CO-Gehalte von über 100 ppm im Reformatgas sollen möglich sein und zu keiner merklichen Leistungseinbuße der PEM-Brennstoffzelle führen. Durch die Verwendung solcher neuartiger Katalysatoren auf der Anodenseite der PEM-Brennstoffzelle kann die Anzahl der notwendigen Prozeßschritte zur CO-Abreinigung des Brenngases reduziert werden. Dies führt zu einer erheblichen Senkung der Systemkosten, zu einer Verbesserung des Systemwirkungsgrades sowie zu einer Verkleine-

rung des PEM-Gesamtsystems. Die hier beschriebenen neuen Katalysatormaterialien sind daher von großer Bedeutung für die Einführung der PEM-Brennstoffzelle im mobilen Bereich.

## Stand der Technik

Das Problem der Vergiftung von Platin-Katalysatoren durch Kohlenmonoxid ist länger bekannt. CO wird aufgrund seiner speziellen Molekülstruktur an der Pt-Katalysatoroberfläche adsorbiert und blockiert so den Zugang der Wasserstoffmoleküle des Brenngases zu den katalytisch aktiven Pt-Zentren.

Durch Zusatz von Wasser kann das adsorbierte CO zu 15 Kohlendioxid oxydiert werden und läßt sich dann von der Katalysatoroberfläche entfernen. Die Zulegierung bzw. sowie Dotierung des Platins mit Ruthenium zur Verbesserung der Toleranz gegenüber CO-Vergiftung ist bekannt.

L. W. Niedrach et. al. (J. Electrochemical Techn. 5, 1967, 20 S. 318) beschreiben die Verwendung von Pt/Ru-Katalysatoren als CO-tolerante Anodenkatalysatoren für schwefelsaure Brennstoffzellen. Diese Materialien bestehen aus feinen Pt/Ru-Legierungspulvern mit hohen spez. Oberflächen. Sie werden über den sog. ADAMS-Prozeß in einer 25 Schmelze aus Platinchlorid, Ruthenium und Natriumnitrat bei 500°C hergestellt. Aufgrund der hohen Temperaturen bei der Herstellung liegen diese Katalysatoren als Pt/Ru-Legierungen vor. Die Materialien sind nicht auf einem Träger fixiert und stellen damit keine Trägerkatalysatoren dar. 30 Auch über ihre Verwendung in der PEM-Brennstoffzelle liegen keine Angaben vor.

Pt/Ru-Trägerkatalysatoren sind seit einiger Zeit auch kommerziell erhältlich. So bietet die Fa. ETEK, Inc., Natick, Massachusetts (USA) entsprechende Materialien für 35 den Einsatz als Anodenkatalysatoren bei PEM-Brennstoffzellen an.

Es handelt sich hierbei um Pt/Ru-Legierungskatalysatoren mit Edelmetallbeladungen zwischen 5 und 40 Gew.-% und einem Pt/Ru-Atomverhältnis von 1 : 1. Die Bildung einer einheitlichen Legierungsphase und der Nachweis dieser Phase mittels XRD wird im Lieferkatalog explizit erwähnt.

Der Katalysator dieses Herstellers wird im Rahmen der eigenen Arbeiten untersucht und getestet. Er zeigt eine unbefriedigende Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid, insbesondere bei CO-Konzentrationen über 100 ppm CO und Sauerstoffresten im Brenngas.

In einer neueren Arbeit der Fa. Toyota wird über die Entwicklung eines CO-toleranten Anodenkatalysators berichtet (M. Iwase und S. Kawatsu, Electrochemical Society Proceedings, Volume 95–23, S. 12). Auch hier wurden mit einem Pt/Ru-Legierungskatalysator, der über einen speziellen Temperprozeß zur Legierungsbildung hergestellt wurde, die besten Ergebnisse erzielt. Der Spannungsabfall bei einer Stromdichte von 0.4 A/cm<sup>2</sup> betrug bei einem CO-Gehalt von 100 ppm trotzdem noch ca. 200 mV. Dies ist für einen praktischen Betrieb noch zu hoch. Mit einem unlegierten Pt/Ru-System wurden dagegen noch schlechtere Ergebnisse erzielt, so daß man aufgrund dieser Angaben davon ausgehen muß, daß nur legierte Pt/Ru-Trägerkatalysatoren die besten Ergebnisse hinsichtlich der CO-Toleranz in der PEM-Brennstoffzelle ergeben.

Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Trägerkatalysatoren bereit zu stellen, die eine verbesserte Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid, insbesondere bei Gehalten über 65 100 ppm, aufweisen. Die Katalysatoren sollen für einen Betrieb mit kohlenmonoxid-, stickstoff- und sauerstoffhaltigen Brenngasen geeignet sein und einen möglichst geringen Spannungsabfall bei hoher Stromdichten zeigen.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß CO-tolerante Trägerkatalysatoren, bestehend aus Platin und Ruthenium auf einem feinteiligen leitfähigen Trägermaterial, gefunden wurden, die sich dadurch auszeichnen, daß die beiden Edelmetalle nicht miteinander legiert sind. Sie liegen vielmehr in hochdisperser Form auf dem Trägermaterial vor, wobei die Kristallitgröße des Platins kleiner 2 nm und die des Rutheniums kleiner 1 nm ist.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß diese erfundungsgemäßen, nicht legierten Pt/Ru-Trägerkatalysatoren, die durch ein spezielles, die Legierungsbildung unterdrückendes Verfahren hergestellt werden, eine sehr gute CO-Toleranz für Konzentrationen bis zu 150 ppm CO aufweisen.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte in den neueren Forschungsergebnissen zur Kinetik der CO-Oxidationsreaktion von adsorbiertem CO auf Pt-Oberflächen zu finden sein. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der CO-Oxidation ist demnach nicht die Reaktion mit dem Sauerstoff der Ru-Oberfläche, sondern die Diffusion des CO auf der Katalysatoroberfläche. Wenn der Abstand der Pt- und Ru-Kristallite klein ist, also eine hohe Dispersion beider Metalle vorliegt, kann die Diffusion des CO rasch erfolgen und die Oxydationseigenschaften des Katalysators werden dadurch positiv beeinflußt.

Bei einer Legierungsbildung der beiden Metalle kommt es dagegen zu einem Austausch der Gitterplätze, wodurch ein Teil des Rutheniums nicht mehr an der Partikeloberfläche zur Verfügung steht.

Das Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Pt/Ru-Trägerkatalysatoren ist speziell darauf abgestimmt, eine Legierungsbildung der Edelmetalle zu verhindern und gleichzeitig eine hohe Dispersion zu erzielen. Dies gelingt dadurch, daß, die Reaktionstemperatur zwischen 50 und 80°C gehalten wird, der PH-Wert der Suspension durch Zugabe von Lauge zwischen 7 und 9 eingestellt wird und die Reduktion mit einem aldehydgruppenhaltigen Reduktionsmittel wie Formaldehyd oder Natriumformiat durchgeführt wird. Ein Hochtemperatur-Temperprozeß, wie er zur Erzeugung von Legierungen zum Einsatz kommt, wird vermieden. Als Temperung und Trocknung hat sich die Vakuumtrocknung bei Temperaturen bis zu max. 200°C bewährt.

Als leitfähiges Trägermaterial kommen Ruß, graphitiertes Ruß, Graphit oder Aktivkohle mit spezifischen Oberflächen (BET) von etwa 40 bis 1500 m<sup>2</sup>/gr zum Einsatz. Die Abscheidung der Edelmetalle erfolgt durch chemische Reduktion der entsprechenden Platin- und Rutheniumsalze aus wässriger Lösung. Es können dabei chlorhaltige Ausgangsverbindungen wie Hexachloroplatinsäure und Rutheniumchlorid sowie chlorfreie Verbindungen, z. B. Platinnitrat, Platsulfatsäure oder Rutheniumnitrosylnitrat verwendet werden. Der Anteil von Platin und Ruthenium liegt zwischen 10 und 40 Gew.-%, der des leitfähigen Trägermaterials zwischen 60 und 90 Gew.-%. Das Atomverhältnis Platin/Ruthenium liegt zwischen 1 : 1 und 4 : 1.

Die Abscheidung der Edelmetalle auf dem leitfähigen Trägermaterial kann entweder sequentiell (Pt und Ru hintereinander) oder simultan erfolgen.

Die erfundungsgemäßen Katalysatoren wurden mittels Röntgenspektroskopie (XRD) und Analytik charakterisiert. Anschließend werden sie zu einer Gasdiffusionselektrode und einer Membran-Elektrodeneinheit (MEE) verarbeitet, wobei die Katalysatoren auf der Anodenseite der MEE eingesetzt werden.

Die Bestimmung der CO-Toleranz erfolgt in einer PEM-Brennstoffzelle mit einem Zellenformat von 25 cm<sup>2</sup>. Als Anodenbrenngas wird ein simuliertes Methanolreformatgas der Zusammensetzung 50–60 Vol.-% Wasserstoff, 10–15 Vol.-% Stickstoff, 20–25 Vol.-% Kohlendioxid und 0–5

Vol.-% Sauerstoff verwendet. Der Spannungsabfall  $\Delta U$  (mV), der nach der Zudosierung einer bestimmten Menge CO auftritt, stellt ein Maß für die CO-Toleranz des Katalysators dar. Je kleiner dieser Spannungsabfall ist, desto besser ist die CO-Toleranz des Katalysators. Die erfundungsgemäßen Katalysatoren zeigen in der Regel  $\Delta U$ -Werte, die um bis zu 50% besser sind als die Vergleichswerte des kommerziell erhältlichen Katalysators.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

### Beispiel 1

#### Erfundungsgemäßer Pt/Ru-Trägerkatalysator

Zu einer Suspension von 81.1 g Ruß Vulcan XC 72 (Restfeuchtegehalt 1.39 Gew.-%) in 2000 ml deionisiertem Wasser gibt man unter gutem Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min eine Lösung von 52.7 g Hexachloroplatinsäure (25 Gew.-% Pt) und 48.4 g Ruthenium (III) Chloridlösung (14 Gew.-% Ru) in 200 ml deionisiertem Wasser. Man erwärmt auf 80°C und stellt mit Natronlauge einen PH-Wert von 8.5 ein. Nach Zugabe von 27.2 ml einer wässrigen Formaldehydlösung (37 Gew.-%) wird abfiltriert, der feuchte Filterkuchen mit 2000 ml deionisiertem Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die analytischen Daten des Katalysators sind:

Pt-Gehalt: 13,18 Gew.-%

Ru-Gehalt: 6,82 Gew.-%

Atomverhältnis Pt/Ru: 1 : 1.

Der Katalysator wurde mittels XRD charakterisiert. Man erhält den (110)-Reflex des Platins bei etwa 2 Theta=40° eine Verschiebung des Reflexes, die auf eine Legierungsbildung hinweisen könnte, ist nicht zu erkennen. Dagegen ist der (111)-Reflex des Rutheniums bei 2Theta=44° deutlich sichtbar.

Die Kristallitgröße des Platins liegt bei etwa 1.5 nm, die des Rutheniums unterhalb von 1 nm.

Der Katalysator wird unter Verwendung einer Lösung von NAFION zu einer Tinte verarbeitet und in dieser Form auf ein leitfähiges hydrophobiertes Kohlepapier (Fa. TORAY, TGC 90) aufgebracht. Die Belegung beträgt 0.16 mg Edelmetall/cm<sup>2</sup>. Die so hergestellte Anode wird mit einer ionenleitfähigen Membran (Nafion 117) und einer Kathoden-Elektrode (Belegung 0.3 mgPt/cm<sup>2</sup>) zusammen heiß verpreßt und so eine Membran-Elektroden-Einheit (MEE) hergestellt.

Die Messung erfolgt in einer PEM-Einzelzelle (Druckloser Betrieb, Temperatur 75°C), wobei eine Stromdichte von 0.5 A/cm<sup>2</sup> eingestellt wird.

Der Spannungsabfall Delta U, der nach der Zudosierung von 100 bzw. 120 ppm CO zum Brenngas auftritt, wird als Maß für die CO-Toleranz des Katalysators herangezogen.

Ergebnis:

Brenngaszusammensetzung: 58 Vol.-% H<sub>2</sub>; 15 Vol.-% N<sub>2</sub> 24 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 3 Vol.-% O<sub>2</sub>

CO-Konzentration: 100 ppm

Spannungsabfall ( $\Delta U$ ): 41 mV

CO-Konzentration: 120 ppm

Spannungsabfall ( $\Delta U$ ): 72 mV.

Die Werte für den Spannungsabfall  $\Delta U$  liegen etwa um den Faktor 2 niedriger als beim Vergleichskatalysator von Vergleichsbeispiel 1. Darin zeigt sich die verbesserte CO-Toleranz des Katalysators.

## Beispiel 2

## Erfindungsgemäßer Pt/Ru-Trägerkatalysator

Zu einer Suspension von 80.6 g Vulcan XC72 (Restfeuchte 0.8 Gew.-%) in 2000 ml deionisiertem Wasser gibt man bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min unter gutem Rühren eine Lösung von 43.2 g Platinnitrat (30.5 Gew.-% Pt) und 34.1 g Ruthenium-Nitrosylnitratlösung (20 Gew.-% Ru) in 200 ml D.I. Wasser. Man erwärmt auf 80°C und stellt mit Natronlauge einen pH-Wert von 8.5 ein. Nach Zugabe von 27.2 ml einer wäßrigen Formaldehydlösung (37 Gew.-%) wird abfiltriert, der feuchte Filterkuchen mit 2000 ml deionisiertem Wasser gewaschen und der Katalysator bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Analytische Daten:

Pt-Gehalt: 13.18 Gew.-%  
Ru-Gehalt: 6.82 Gew.-%  
Atomverhältnis Pt/Ru: 1 : 1  
Pt-Kristallitgröße (XRD): < 1.5 nm  
Ru-Kristallitgröße (XRD): < 1 nm.

Auch hier zeigt die Röntgenanalyse des Katalysators das Vorliegen eines unlegierten Systems.

Der Katalysator wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, zu einer Gasdiffusionselektrode und einer Membran-Elektrodeneinheit verarbeitet und in einer PEM-Brennstoffzelle unter identischen Bedingungen vermessen. Die Zusammensetzung des Brenngases entspricht Beispiel 1.

Ergebnisse:

CO-Konzentration: 100 ppm  
Spannungsabfall ( $\Delta U$ ): 40 mV  
CO-Konzentration: 120 ppm  
Spannungsabfall ( $\Delta U$ ): 67 mV.

Auch hier zeigt sich die verbesserte CO-Toleranz der erfindungsgemäßen Katalysatoren im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1.

## Beispiel 3

## Erfindungsgemäßer Pt/Ru-Trägerkatalysator

Zu einer Suspension von 40.65 g Vulcan XC72 (Restfeuchte 1.6 Gew.-%) in 1500 ml deionisiertem Wasser gibt man bei 80°C eine Lösung von 26.5 g Platinnitratlösung (30 Gew.-%) in 100 ml deion. Wasser und stellt anschließend mit Natronlauge einen PH-Wert von 8 ein. Nach Zugabe von 10.8 ml einer wäßrigen Formaldehydlösung (37 Gew.-%) wird abfiltriert und der feuchte Filterkuchen mit 3000 ml deion. Wasser gewaschen.

Man suspendiert den feuchten Katalysator erneut in 1000 ml deion. Wasser und gibt bei Raumtemperatur 30 g Rutheniumnitrosylnitratlösung (6.86 Gew.-% Ru) in 100 ml deion. Wasser hinzu. Nach Erwärmen auf 80°C wird mit Natronlauge ein pH-Wert von 7 eingestellt. Nach der Reaktion wird abfiltriert, der feuchte Filterkuchen mit 1000 ml deion. Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet.

Analytische Daten:

Pt-Gehalt: 15.9 Gew.-%  
Ru-Gehalt: 4.1 Gew.-%  
Atomverhältnis Pt/Ru: 2 : 1  
Pt-Kristallitgröße (XRD): 1.8 nm  
Ru-Kristallitgröße (XRD): < 1 nm.

Aufgrund der Röntgenanalyse liegt ein unlegiertes Pt/Ru-System vor. Der Katalysator wird, wie in den früheren Beispielen zu einer MEE verarbeitet und in einer PEM-Brennstoffzelle bezüglich seiner CO-Toleranz untersucht.

Ergebnisse:

CO-Konzentration: 100 ppm

Spannungsabfall (Delta U): 45 mV

CO-Konzentration: 120 ppm

Spannungsabfall (Delta U): 89 mV.

Auch hier zeigt sich die verbesserte CO-Toleranz im Vergleich mit Vergleichsbeispiel 1.

## Vergleichsbeispiel 1

Für Vergleichsversuche wird ein kommerziell erhältlicher Pt/Ru-Trägerkatalysator (EM-Gehalt 20 Gew.-%, Pt/Ru-Atomverhältnis 1 : 1) herangezogen. Er repräsentiert den Stand der Technik auf diesem Gebiet.

Die Röntgenanalyse (XRD) an diesem Material belegt klar das Vorliegen eines legierten Pt/Ru-Systems. Man erhält eine Verschiebung des Pt(1,1,1) Reflexes, was auf eine feste Lösung von Ru in Pt hinweist, entsprechende Reflexe von reinem Ru sind nicht vorhanden. Die Kristallitgröße (XRD) der Pt/Ru-Kristallite liegt bei 2.7 nm.

Der Katalysator wird unter Verwendung einer Lösung von NAFION zu einer Tinte verarbeitet und in dieser Form auf ein leitfähiges hydrophobiertes Kohlepapier aufgebracht. Die Belegung beträgt 0.18 mg Edelmetall/cm<sup>2</sup>.

Anschließend wird diese Elektrode als Anode mit einer ionenleitfähigen Membran (NAFION 117) und einer Kathoden-Elektrode (Belegung 0.3 mgPt/cm<sup>2</sup>) zusammen verpreßt und so eine Membranelektroden-Einheit (MEE) hergestellt. Die Messung erfolgt in einer PEM\_Einzelzelle (druckloser Betrieb, Temperatur 75°C), wobei eine Stromdichte von 0.5 A/cm<sup>2</sup> eingestellt wird.

Ergebnisse:  
Brenngaszusammensetzung: 57 Vol.-% H<sub>2</sub>, 15 Vol.-% N<sub>2</sub>, 25 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 3 Vol.-% O<sub>2</sub>  
CO-Konzentration: 100 ppm  
Spannungsabfall ( $\Delta U$ ): 80 mV  
CO-Konzentration: 120 ppm  
Spannungsabfall ( $\Delta U$ ): 128 mV.

Die Werte für den Spannungsabfall bei Zusatz von CO liegen etwa um den Faktor zwei über den Werten der erfindungsgemäßen Katalysatoren. Insbesondere bei CO-Konzentrationen über 100 ppm zeigt sich die Überlegenheit der neuen Katalysatoren.

## Patentansprüche

1. Platin-Trägerkatalysator für die Anode einer PEM-Brennstoffzelle mit guter Resistenz gegen Vergiftung durch Kohlenmonoxid, enthaltend die Edelmetalle Platin und Ruthenium auf einem feinteiligen, leitfähigen Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Edelmetalle nicht miteinander legiert sind und in hochdisperse Form auf dem Trägermaterial vorliegen, wobei die Kristallitgröße des Platins kleiner 2 nm und die des Rutheniums kleiner 1 nm ist.

2. Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Atomverhältnis Platin/Ruthenium zwischen 1 : 1 und 4 : 1 liegt.

3. Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das leitfähige Trägermaterial aus Ruß, graphitiertem Ruß, Graphit oder Aktivkohle besteht.

4. Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von Platin und Ruthenium zwischen 10 und 40 Gew.-% und der Anteil des leitfähigen Trägermaterials zwischen 60 und 90 Gew.% liegt.

5. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension des leitfähigen Trägermaterials vor Zugabe

der Edelmetallverbindungen auf einer konstanten Temperatur zwischen 50 und 80°C gehalten wird und daß der pH-Wert der Suspension durch Zugabe von Lauge auf 7 bis 9 angehoben und die vollständige Abscheidung von Pt und Ru durch Reduktion mit einem aldehydgruppenhaltigen Reduktionsmittel durchgeführt wird.

6. Gasdiffusionselektrode für die Anodenseite einer PEM-Brennstoffzelle, enthaltend eine poröse Katalysatorschicht auf einem hydrophobierten leitfähigen Substratmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Platin-Trägerkatalysator nach Anspruch 1 enthält.

7. Mit Katalysator beschichtete protonenleitende Polymermembran für PEM-Brennstoffzellen, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschicht auf der Anodenseite den Platin-Trägerkatalysator nach Anspruch 1 enthält.

8. Membran-Elektroden-Einheit für PEM-Brennstoffzellen, welche eine protonenleitende Polymermembran und beidseitig auf Kathoden- und Anodenseite angebrachte Gasdiffusionselektroden enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschicht auf der Anodenseite den Platin-Trägerkatalysator Anspruch 1 enthält.

9. Membran-Elektroden-Einheit für PEM-Brennstoffzellen, welche eine Polymermembran und Gasdiffusionselektroden auf der Anoden- und Kathodenseite enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf der Anoden- 25  
seite die Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 6 aufweist.

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**